



① 日本国特許庁

公開特許公報

特許庁 主 張 アメリカ合衆国 西暦1974年 7月1日 出願番号 485046

特 許 願

昭和50年7月1日

特許庁長官 斉藤英雄殿

1. 発明の名称

セフソクアキサンカク
接触的酸化法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国ケンタッキー州 エルランガー
ロカスト ストリート 107

氏名 ジョン アンドリユー スチベン (外2名)

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 ニューヨーク
パーク アベニュー 99

名称 ナショナル デイステイラーズ アンド
ケミカル コーポレーション

代表者 クリフオード イー オーマン

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都渋谷区桜ヶ丘24番8号
デサンマンション新南平台(電話476-2571)

氏名 弁理士 (6323) 川瀬良治 (外1名)

明 細 書

1. 発明の名称

接触的酸化法

2. 特許請求の範囲

金属パラジウムの接触的に有効な量を含む支持された触媒組成物上で供給原料中エチレンと酸素の他に水を加えて反応させる酢酸製法において、この方法をいおう原子1個当り2-4個の酸素原子をもついおう含有触媒変性剤の存在において行なうことを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は接触酸化法に関する。

エチレンとアセトアルデヒドの蒸気相酸化はよく知られている。例えば米国特許第3,131,223号により例証されるワッカー(Wacker)法において、酸素含有ガスと水蒸気と共にエチレンを貴金属化合物触媒上をとおしてアルデ

①特開昭 51-29425

④公開日 昭51.(1976)3.12

②特願昭 50-80562

②出願日 昭50.(1975)7.1

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 678543

665643 67034A

665643

656443

⑤2日本分類

16 B612

16 B601

16 B511.2

16 B011.2

13(B)G33

⑤1 Int.Cl²

C07C 63/08

C07C 51/20

C07C 47/06

C07C 45/04

B01J 23/44

ドを生成する。陰イオン濃度を増加する為酸類、例えば硫酸、硝酸、塩酸、りん酸又は酢酸を用いて(米国特許第

3,131,223号又は第3,057,915号)貴金属

触媒成分を酸化状態に保つレドックス成分の使用(米国特許

第3,131,223号、第3,057,915号、又は第

3,301,905号)はこの様な操作における接触活性の

増加と記載されている。貴金属触媒の使用は米国特許第

3,439,044号に発表されている。しかし上記の方法

はすべて、主反応生成物はアセトアルデヒドで、反応中極少

量の酢酸が副成物として生成されている。

米国特許第3,534,093号は金属パラジウム又はパラジウム-金合金触媒の存在におけるエチレンの酸化によるアセトアルデヒド、酢酸および無水酢酸の製造法を発表している。

エチレンから酢酸製造の工業的方法はオレフィンをエタノ

ールに水和し脱水素作用によりエタノールを酸化的に脱水素してアセトアルデヒドとし次いでアセトアルデヒドを酢酸に酸化するかあるいは先づエチレンをアセトアルデヒドに酸化しちがつた条件で第2回酸化をして酢酸を得るものである。

塩化パラジウムおよび酸化バナジウム又はモリブデンを含む触媒の存在におけるエチレン酸化の1段蒸気相法は米国特許第3, 240, 805号に記載されている。この様な目的の為の貴金属、I、VおよびVI族の遷移金属化合物、アルカリ金属化合物およびIII-V族の遷移金属元素の化合物を含む組合せ触媒の使用は米国特許第3, 293, 291号に書かれている。パラジウムの塩又は配位化合物および鉄、コバルト又はマンガンのカルボキシル酸塩の触媒混合物を用いる変法は米国特許第3, 459, 796号に発表されている。英国特許第1, 142, 897号は他の触媒系、即ち金属パラジウムと遷移金属酸化物又は塩の支持混合物をエチレンを基本

とした酢酸製造に使用することを提案している。一般にしかしこれらの方法を工業的に採用することは比較的多量の副成物アセトアルデヒドが同時に生成しおよび/又は燃焼して二酸化炭素となるエチレン反応体の付随する多量の損失があるので不可能である。

J. Am. Chem. Soc., 50, 2872, 中に

レーヤソンとスウエヤリゲン (Rayerson and Swearingen) は100°Cにおいて支持されたパラジウム又は白金触媒の存在においてエチレンが二酸化炭素と水に効率よく酸化されることを認めたとしている。本出願人らはこのことを確かめ同じ生成物が支持物の性質に関係なく得られることを認めたものである。

米国特許出願通し番号第197, 528号、今や特許第3, 792, 087号は担体に支持されりん酸で含浸された金属パラジウムの存在において酸素を用いてエチレンを酢酸

に酸化する蒸気相法を発表している。他のりん酸塩類、ピロりん酸塩類、有機りん化合物類等はこの酸化系において同様に作用しないからりん酸は明らかに独特のものである。

貴金属触媒の存在におけるエチレンの選択酸化をさせる為には、先づ完全な酸化反応を調整し次いで部分酸化を選択的に始めなければならない。出願人らはある種のいおう化合物が貴金属触媒が選択的酸化触媒となる様にそれを調節し、この触媒が蒸気相、液相又はしたたる状態の反応系に使用出来ることを発見したのである。

本発明はエチレンと酸素の供給原料中に水を加え金属パラジウムの接触の有効量を含む支持された触媒組成物上をとおして反応させ、かつこの方法をいおう原子1個当り酸素原子2-4個をもついおう含有触媒変性剤の存在において行なり酢酸の製造法に関する。

エチレンを金属パラジウムの接触の有効量とある種の触媒

変性剤を含む触媒組成物の存在において酸化した場合酢酸が選択的に生成されることは発見されている。この方法は高温において異成分から成る触媒接触系、例えば固定、移動又は流動触媒床を用いる系を使つて行なう。この触媒は蒸気相および液相系においておよびしたたる状態又は滴下相系ともよばれる混合蒸気-液相系においても使用出来る。

本発明によれば、供給されるエチレン、酸素および水より成る反応体は触媒と接触し次の反応(しかしこの機構は完全に了解されていない。):



により選択的に酢酸を形成する。

蒸気相反応は、エチレン、酸素および水のガス状反応混合物を更に、稀釈して、又は、稀釈せずに触媒と接触させて行なう。ガス状混合物は触媒と適当

な方法で、触媒を固定又は移動床におくか又は流動床操作を利用するかして接触させることが出来る。

蒸気相反応は約 $100^{\circ}-250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で適当に行なうが約 220°C 迄が好ましい。 250°C 以上の温度は過度のエチレン燃焼をおこし副反応、例えばエチレン重合をおこす。大気圧又は高圧の何れも使いうるが、高圧はある程度生成物転化を増す。反応は約20気圧迄の圧力に影響される。しかし一般に蒸気相法は大気圧より幾分高い圧、例えば約10気圧迄の圧力で行うのが生産性および触媒効率を増す為に好ましい。

液相反応は約 $60^{\circ}-220^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で適当に行なわれるが約 $90^{\circ}-200^{\circ}\text{C}$ が好ましい。反応体を液相に保つ為普通高圧が必要で圧力は約100気圧迄になり得る。一般に液相法を80気圧迄の圧力で行なうのがよい。

エチレンは純粋な形で用いる、あるいは不活性希釈剤

燃焼性限度を拡げるに特に有効である。

酢酸生成式は反応体として水を必要としない。しかし実際に酢酸への高い転化率と選択性は供給原料に水を含んでいる時に得られているのである。水は反応熱の幾分を除去するにも役立つ。蒸気相反応において水の相対量は酸素モル当り約0.2 - 10モルの範囲であり約1-8モルが好ましい。液相系においては、反応媒質として水又は酢酸水溶液が用いられ水の酸素に対するモル比は酸素モル当り実質的に高く例えば100モル迄である。

上記のとおり反応混合物は接触的に有効量の金属パラジウムという変性剤を混合した支持された触媒組成物と接触させる。触媒中に便利に用いられる担体にはシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、活性炭素等の様な炭素、チタニア、ジルコニア又はガラス粒があり支持された触媒材料として用いられる。支持物はいわゆる変性剤および金属パラジウムを単独又は

として供給混合物に混つて少量、例えばその約50モルパーセント迄のメタン、エタン又はプロパンの様な飽和炭化水素を含むという意味で不純でもよい。供給酸素も同様に純酸素又は空気や酸素を加えた空気の様な酸素を含むガス混合物でよい。これらの物質の外に本発明の方法で反応させる供給混合物は二酸化炭素、窒素又は酢酸の様な不活性希釈剤を含むことが出来る。酢酸は蒸気相法において供給水の一部を代替出来る、それにより消遣操作における操作熱負荷を減少しうる。

エチレンと酸素の化学量論的割合、即ちその等モル割合を本発明の方法で用いるが、この組成は普通燃焼性範囲内である。したがって酸素不足の供給原料で操業するのがよい。即ち存在する酸素は限定反応体である。この様な供給原料は酸素約5-20モルパーセントを含む。供給原料に不活性希釈剤として酢酸を添加することは酸素不足の供給原料に対する

混合し、合金とし又は他の金属(ランゲ(Lange)のHandbook of Chemistry 改訂10版60-61ページの元素の周期表のIB又はVIII族から選ばれた物質。)との固体溶液の形で含浸させられ又は支持物上に沈着させられる。接触の有効量の金属パラジウムという変性剤はどんな望む方法順序でも触媒担体上に沈着又は担体中に含浸させられ、その形成された組合せ支持された触媒組成物は本発明の方法において活性をもつのである。

金属パラジウムは支持された触媒組成物の0.01乃至6重量%の量で混合されるが、約0.1乃至5重量%が好ましい。金は触媒安定性を改善し活性を促進するからパラジウム-金組合せ触媒を用いるとなおよい。金は支持された触媒組成物の約0.01-5重量%、出来れば約0.1-3重量%でよい。パラジウム対金の重量比は約1:3-3:1の間で変えうるが約2:1が好ましい。

支持物上への触媒金属の沈着は普通の方法で行う。

ある種のいおう含有変性剤がエチレンの酢酸への酸化を促進しエチレンの炭素酸化物類と水への完全酸化を防ぐ点で貴金属触媒の改良に用途があることを発見している。応用出来るとわかっている変性剤は二酸化いおう、三酸化いおう、p-トルエンスルホン酸、酸性硫酸カリウム、硫酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムカリウムである。

本発明に用いるいおう変性剤は各々いおう原子と結合している少なくとも2個の酸素原子をもつことが必要で、3又は4個の酸素原子をもちうる。故に変性剤は酸化物類又は無機および有機酸類およびそれらの塩類の何れでもよい。酸化物はSO₂、およびSO₃、であり、無機酸は亜硫酸および硫酸である。有機酸は炭素原子に結合したいおうを含むスルホン酸類、例えばp-ナフタレンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、および1、3、6-ナフタレンスルホン酸がある。無機および

SO₂の水溶液は僅々の温度で水にガス状SO₂を飽和させてつくりうる、また出来た亜硫酸溶液は触媒浸に使用出来る。

三酸化いおうは室温で液体である。触媒上に25°-200°Cで蒸気をとおしてそれで触媒を変性するのは便利である。窒素、アルゴン又はヘリウムの様な不活性ガスは触媒上にSO₂蒸気を送るに役立つ。

硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酸性硫酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸マンガンおよび硫酸アルミニウムカリウムはそのいおう変性剤の水溶液で触媒に含浸させて附けることが出来る。触媒は次いで使用前乾燥する。

反応途中でいおう変性剤の追加量を反応域に連続又は間断的に加えることが出来ることはこの分野の知識ある者には認められるであろう。一例として、亜硫酸溶液は反応域に供

有機酸の応用出来る塩類にはベンゼンスルホン酸ナトリウム、硫酸コバルトおよび亜硫酸カリウムの様なI族からN族の金属および遷移金属塩類がある。

いおう化合物の濃度は支持された触媒組成物の約0.05-25重量%の範囲、出来れば約0.1乃至15重量%がよい。いおう化合物の濃度は支持物およびいおう化合物それ自体の性質によつて変えられる。例えば炭素に支持された触媒は25°Cにおいてさえ酸に多量のガス状SO₂を吸収する。(0.8乃至7%)シリカおよびアルミナに支持された触媒はこの温度ではSO₂の吸収が少い。(約0.05-2%程度)故に25°Cより高い温度で触媒をガス状SO₂で処理するのが便利である。処理温度は25°-300°Cの範囲がよい。ガス状二酸化いおうは望む温度で純粋状態でも空気又は窒素で希釈しても触媒上に供給出来る。活性触媒は上記温度範囲内で触媒上を湿潤空気と二酸化いおうをとおして製造出来る。

給される水中に混合出来る。

下記実施例は本発明を例証する為に記述するもので、それを限定する意図はない。特に断らない限り本明細書をとおしてすべての部およびパーセントは重量基準であり温度はすべて摂氏であらわしている。更に本明細書中の生成物生成の「選択性」とは下のとおり規定する：

$$\text{選択性\%} = \frac{\text{生成した生成物モル数}}{\text{反応した特定反応体モル数}}$$

触媒製造

実施例 1

炭素支持体上にパラジウム1.3重量%と金0.6重量%より成る触媒60gをガラス管に入れた。室温で11ml/分の速度でガス状二酸化いおうを触媒にとおした。しばらくの内に触媒床の温度が吸収熱の為26°Cから75°Cに上昇した。

ガス供給を1時間つづけ次いで試料を回転フィルム蒸発器中
55°Cで1時間18mmHgで排気した。触媒の重量増加1.14g
であつた。

実施例 2

シリカ担体上にパラジウム1.3%と金2.6%をつけた
触媒60.49gを炉内にある垂直ガラス管中に入れ200
°Cに加熱しながら触媒に湿潤空気(室温で水飽和の空気)と
共にSO₂を蒸気をとおした。この温度を80, 一空気供給の
もとで30分間保つた。(全流量は80, 一空気1:1で
6ml/分であつた。)触媒重量増2.66gであつた。

実施例 3

シリカアルミナ上にパラジウム0.6%と金0.6%の
触媒9.4gにSO₂、蒸気と湿潤空気(水2-3容量%を含む
空気)をとおしながら200°Cに加熱した。200°Cの温度
で30分間SO₂、一湿潤空気供給をつづけた。次いで処理触媒

実施例 6

125ml容量調節板付平底フラスコにシリカ主体の触媒5
gを入れた。これに95%硫酸0.018gを含む水溶液8.8
mlを加えた。混合物を濃縮し真空乾燥した。シリカ主体触媒
は全試料重量基準でパラジウム1.3%、金0.6%および
硫酸0.35%を含んでいた。

蒸気相エチレン酸化、一般実験方法

O.D. 5/8" 長さ11" で触媒中にサーモウエルをつ
け入口と出口をもつステンレススチール反応器に10%変性
触媒12mlを入れた。反応器を電氣的に巻いた真鍮環により
加熱した。調節バイロメーターで温度を保つた。用いた反応
温度は触媒床中のものであつた。

エチレンと酸素を1:1乃至10:1のモル供給比で補正
した回転計から供給した。水はシリンジ型ポンプから連続供
給した。総合供給物、即ちエチレン、酸素および水は反応器

を乾燥空気のもとで冷却した。触媒の重量増加0.11gで
あつた。

実施例 4

液体三酸化いおうを入れた飽和器に室温で窒素ガスをとお
した。炭素上にパラジウム1.3%と金0.6%をつけた触
媒9.8gを入れたガラス管に窒素で希釈した三酸化いおう
蒸気をとおした。この処理を30分間つづけたがその間に温
度は65°Cに上昇した。次いで窒素で15分間この系をパー
ジし試料を18mmHg 55°Cで90分間排気した。触媒の重量
増1.46gであつた。

実施例 5

シリカ上にパラジウム1.3%と金0.6%を含む触媒6
gにKHSO₄の水溶液(0.25g/10ml)を加えた。混
合液を減圧55°Cで濃縮し最後に変性触媒を1mmHg 60°Cで
真空乾燥した。この触媒はKHSO₄ 4重量%を含んでいた。

の上にある予熱部をとおし導いた。予熱器中の温度は反応器
中の温度と同一であつた。系の圧は逆圧引下げバルブにより
望む様保持した。供給反応体の全モル数を変更することによ
つて接触時間を3乃至36秒に変えた。

引下げバルブ直後に、排出ガスを凝縮する生成物を捕集す
る為湿氷およびドライアイス-イソプロパノール浴中で冷却
した。この生成物の酢酸とアセトアルデヒドを分析した。非
凝縮ガスは排出酸素量と燃焼生成物濃度をしらべる為分析し
た。

実施例 7

1150m²/gの表面積をもつ12×30メッシュ炭素担体
上につけたパラジウム1.3%と金0.6%より成る触媒
6.26g(12ml)を反応器中に入れ約120°Cに熱した。
供給エチレン、(4.98ℓ/時)酸素(0.97ℓ/時)およ
び水(3.14ml/時)を予熱器の直前で併せた。次いで蒸気

を反応器に導いた。反応熱が出る為触媒の実際の温度は約
150°Cであつた。C, H, : O, : H, O の供給モル比
5 : 1 : 4 は 75 psig において保つた。

2時間平衡させ後1時間試料をとり分析した。酢酸生成量
はパラジウムのグラム当り14gとなつた。酸素転化率78
%で、エチレンの酢酸への選択性74%であつた。また反応
したエチレンの10%はアセトアルデヒドに転化し16%は
燃えてCO₂となつた。

この試料採取は触媒活性と安定性を追求する為に計画にそ
つてつづけた。100時間操業の後、酢酸生成は時間当りパ
ラジウムグラム当り13.5gとなつた。供給酸素の転化率
は60%となつた。エチレンの酢酸選択率は85%、アセト
アルデヒドに2%、燃焼生成物に13%となつた。

実施例 8

本実施例は温度、圧力および供給モル比の影響を明らかに

反応温度 °C	反応圧 Psig	供給モル比 O ₂ :H ₂ :O ₂ :H ₂ O			Pd g 当り HOAC g 1 時間	O ₂ 転化 %	選択性%		
		O ₂	H ₂	O ₂ :H ₂			HOAC	HAC	CO ₂
150	50	5	1	4	14	39	78	14	8
155	75	5	1	4	20	57	79	10	11
160	75	5	1	4	25	65	83	9	8
165	75	5	1	4	24	62	82	9	9
165	75	4	1	5	20	58	78	9	12
170	75	4	1	5	21	64	78	8	14
170	75	3	1	6	16	48	74	13	13

HOAC=酢酸
HAC=アセトアルデヒド

実施例 9-26

これらの実施例は更にいおうで変性した触媒の有用性を示
し明細書の詳細を確かめるものである。要約すれば

実施例

9はPd+Au/シリカ触媒の存在における完全な燃焼を
示している。

10はSO₂のみで他の生成物が生成されないことを確認し
ている。

11はSO₂で変性されたPd+Au/炭素触媒の活性を示
している。

12はSO₂で変性されたPd触媒の活性を示している。

13は低金属負荷である。

14はPdとSO₂をつけたシリカ-アルミナ支持物。

15は高金属負荷である。

16はH₂, SO₂, とSO₂変性剤の組合せ。

17は SO_2 で変性したシリカ触媒。

18は SO_2 で変性した炭素触媒。

19は KHSO_4 で変性したシリカ触媒。

20は KHSO_4 で変性した炭素触媒。

21は MnSO_4 変性剤。

22は $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ 変性剤。

23は H_2SO_4 変性剤。

24は $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 変性剤。

25は Pd と SO_2 をつけたチタニア支持体。

26は Au 、 Pd および SO_2 をつけたジルコニア支持体。

これらの各実施例において、エチレン：酸素：水の供給モ
ル比は5：1：4であつた。次表中 HOAc は酢酸をあらわ
し HAc はアセトアルデヒドをあらわす。

実施例 No.	触 媒	触媒重量 g	反応温度 ℃	反応圧 Psig	Pd当り HOAc g 1時間	酸 素 転化率 %	選 択 性 %		
							HOAc	HAc	CO_2
9	シリカ上 Pd1.3%、Au0.6%	4.2	150	50	0	94	0	0	100
10	シリカ上 SO_2 1.6%	4.4	150	50	0	0	0	0	0
11	炭素上 Pd1.3%、Au0.6%、 SO_2 3.7%	6.2	150	50	16	70	85	5	10
12	" Pd 1%、 SO_2 1%	6.3	150	75	4	24	53	20	27
13	シリカ上 Pd0.4%、Au0.8%、 SO_2 1.1%	4.0	150	75	44	29	80	14	6
14	シリカ-アルミナ上 Pd0.5%、 SO_2 3.7%	6.2	170	75	4	44	24	0	76
15	炭素上 Pd3%、Au1.2%、 SO_2 2.3%	6.5	150	50	6	100	62	9	29
16	" Pd1.2%、Au0.6%、 H_2SO_4 0.4%、 SO_2 4%	6.3	170	75	15	80	78	0	22
17	シリカ上 Pd1.1%、Au0.5%、 SO_2 12%	4.5	150	75	10	38	59	27	14
18	炭素上 Pd1.1%、Au0.5%、 SO_2 13%	9.3	170	100	16	65	76	10	14
19	シリカ上 Pd1.3%、Au0.6%、 KHSO_4 4%	4.0	170	75	11	39	70	5	25
20	炭素上 Pd1.2%、Au0.6%、 KHSO_4 8%	6.0	150	75	8	44	69	0	31
21	" Pd1.3%、Au0.6%、 MnSO_4 4%	6.1	150	75	9	39	82	3	15
22	シリカ上 Pd1.3%、Au0.6%、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ 2%	4.1	150	75	4	22	59	5	36
23	" Pd1.3%、Au0.6%、 H_2SO_4 0.4%	4.2	150	50	12	36	83	8	9
24	Al_2O_3 上 Pd1.2%、Au0.5%、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 10%	13.8	150	50	10	100	79	0	21
25	チタニア上 Pd0.5%、 SO_2 3.3%	10.5	160	100	17	33	82	6	12
26	ジルコニア上 Pd1.3%、Au0.6%、 SO_2 1.8%	14.5	150	75	6	68	66	22	14

液相エチレン酸化

この製造は70mlステンレススチール反応器中で行なつた。方法は反応器にパラジウムをつけた触媒と反応媒質を加えたのである。系を閉じエチレンと空気で望む圧、5-100気圧に圧力を上げた。反応器を次いで加熱し前記時間振とうした。(60°から200°Cに0.5乃至5時間)

反応時間の終りに反応器を温水で冷却し排出ガスを分析して残留酸素と燃焼生成物量をしらべた。液体生成物をろ過して触媒を除き酢酸、アセトアルデヒドおよび他の酸化生成物をしらべた。

次の実施例はこの方法を更に例証するものである。

実施例 27

反応器に炭素上Pd5%の触媒0.98g(Pd0.4ミリモル)、脱イオン水10ml(0.5モル)、98%硫酸0.048g(0.46ミリモル)を入れた。反応器を閉じエチ

ルホン酸(9ミリモル)を使つた場合毎時パラジウムグラム当たり酢酸5ミリモルが生成された。酸素転化率97%でエチレン基準の酢酸選択性61%であつた。またエチレンの一部はアセトアルデヒドに(25%)また一部は二酸化炭素に(13%)酸化された。

上記の実施例はいくつかの変性剤の僅かの量を含む触媒系の使用を例証した。りん酸変性触媒(米国特許出願通し番号197,528号現特許第3,792,087号)を使つて匹敵する結果が得られているが、これは実質的多量のりん酸の使用を必要としこれは本来取扱い難い。変性剤使用上の差異を次の比較表で例証するが、実験条件はすべて同一とした。

レンを加えて27気圧とし次いで空気を入れ全圧力55気圧とした。 $C_2H_4 : O_2 : H_2O : N_2$ のモル比は5:1:44:4であつた。反応器内容物は100°Cで1時間振とうした。

反応生成物および排出ガスの分析により酢酸生成は毎時パラジウムグラム当たり5ミリモル又は6gの酢酸となつた。酸素転化率94%でエチレンの酢酸への選択率80%であつた。

実施例 28

実施例27における硫酸をP-トルエンスルホン酸1.6g(9.5ミリモル)で置換し毎時パラジウムグラム当たり酢酸生成3.7ミリモル又は4.4gとなつた。エチレンの酢酸への選択性値56%で、アセトアルデヒドへ29%、二酸化炭素へ15%であつた。

実施例 29

実施例27のいかり変性剤として、トリフルオロメタンス

実施例	触媒	変性剤	Pd 9 当り HOAC g 1 時 間	
			11.9	12.0
A	SiO ₂ 上 Pd1.3%、Au0.6%	H ₂ SO ₄ 0.4%		
B	SiO ₂ 上 Pd1.3%、Au0.6%	SO ₂ 0.7%		
C	SiO ₂ 上 Pd1.0%、Au0.5%	H ₃ PO ₄ 25%	11.9	
D	SiO ₂ 上 Pd1.3%、Au0.6%	H ₃ PO ₄ 0.4%	0.87	

実施例 A と B は本発明の変性剤の少量が有効なことを示している。実施例 C はりん酸を使用して匹敵する結果を得ているが非常に多量を使っている。実施例 D は A と B のいおう変性剤と同量をのりん酸は効果ないことを示している。

以上から本発明がエチレン酸化による酢酸の選択的生成の改良法を提供することは明らかである。

本発明の実施態様は次のとおりである。

- (1) 前記特許請求の範囲に記載の方法。
- (2) 上記(1)において、上記金属パラジウムの接触的に有効な量が支持された触媒組成物の約 0.01-6 重量%でありかつ上記いおう変性剤が支持された触媒組成物の約 0.05-25 重量%の量で触媒支持体中含浸させられている方法。
- (3) 上記(2)において、金属パラジウムが約 0.1-5 重量%でありかついおう変性剤の量が約 0.1-15 重量%である方法。

- (9) 上記(1)から(8)のいずれかにおいて、上記反応を液相で行なわせる方法。

- 00 上記(9)において、上記反応を約 60 乃至 250°C の範囲内の高温および約 1 乃至 100 気圧の圧力で行なう方法。

- 01 上記00において、上記反応を約 60-220°C の温度で行なう方法。

- 02 上記01において、エチレン、酸素および水の混合物が 5-20 モル%の酸素および酸素モル当り 0.2-100 モルの水を含む方法。

- 03 上記(1)から(8)の方法において、上記反応を蒸気相で行なわせる方法。

- 04 上記03において、エチレン、酸素および水の混合物が 5-20 モル%の酸素および酸素モル当り 0.2-100 モルの水蒸気を含む方法。

- (4) 上記(1)から(3)のいずれかにおいて、上記支持された触媒組成物が更に支持された触媒組成物の約 0.01-5 重量%の量で金属金を含む方法。

- (5) 上記(4)において、上記金属金が 0.1-3 重量%の量である方法。

- (6) 上記(1)から(5)のいずれかにおいて、いおう変性剤が酸化物、無機酸、有機酸又はそれら酸類の塩である方法。

- (7) 上記(1)から(5)のいずれかにおいて、いおう変性剤が二酸化いおう、三酸化いおう、亜硫酸、硫酸、スルホン酸又はそれらの酸類の塩類から選ばれる方法。

- (8) 上記(1)から(5)のいずれかにおいて、上記いおう変性剤がベンゼン硫酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸、硫酸コバルト、硫酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸、酸性硫酸カリウム、硫酸マグネシウム又は硫酸アルミニウムカリウムから選ばれる方法。

5. 添附書類の目録

- | | |
|---------------|-------|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 委任状及訳文 | 各 1 通 |
| (3) 優先権証明書及訳文 | 各 1 通 |

6. 上記以外の発明者及代理人

(1) 発明者

住所 アメリカ合衆国オハイオ州 シンシナティ
エルラン レーン 4326

氏名 ジェームス オーガスト ハイネンカンブ

住所 アメリカ合衆国ニュージャージー州 07960
モーリストン スカイライン ドライブ 23

氏名 アービング レスター マドア

(2) 代理人

住所 東京都渋谷区桜ヶ丘 24 番 8 号
チサンマンション新南平台 (電話 476-2571)

氏名 弁理士 (6706) 吉 野 孝 親